

Wir werden die sich aus den mitgetheilten Versuchen und angestellten Betrachtungen ergebenden Schlussfolgerungen auf experimentellem Wege weiter verfolgen.

## 270. Zd. H. Skraup: Ueber Oxydationsprodukte des Chinins.

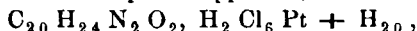
(Eingegangen am 30. Mai.)

Der glatte Verlauf der gemässigten Oxydation des Cinchonins und Cinchonidins mit Kaliumpermanganat, wie er in diesen Berichten dargelegt wurde, legte es nahe, dieselbe Reaction auch beim Chinin zu versuchen.

Mit Rücksicht aber auf die von mir bei den zwei erstgenannten Alkaloiden gemachten Erfahrungen, bezüglich ihrer Zusammensetzung, erschien es zuvor nothwendig, auch die jetzt geltende Chininformel zu prüfen.

Hierzu wurde das Platinsalz gewählt, weil dasselbe leicht rein erhalten werden kann, einen constanten Wassergehalt besitzt und weil dessen für verschiedene Formeln berechnete Werthe stark differiren.

Die vollständige Analyse desselben zeigte, dass das Chinin, wie bisher angenommen, nach  $C_{20}H_{24}N_2O_2$  zusammengesetzt ist, lehrte aber auch, dass das Chininplatindoppelsalz,



sein Wasser nicht erst bei  $140^{\circ}$  wie Laurent angab, sondern schon bei  $100^{\circ}$  ja unterhalb dieser Temperatur verliert, und höher erhitzt im Wesentlichen nur Salzsäure abspaltet.

Die Oxydation des Chinins wurde derart vorgenommen, dass Chininsulfat mit genau so viel Schwefelsäure in wässrige Lösung gebracht wurde, dass alles Kalium des Permanganates als neutrales Sulfat gebunden werden musste. Auf 1 Theil Chinin wurden 12 — 15 Theile genommen und tropfenweise so viel Chamäleonlösung (3 pCt.) unter steter Kühlung mit Eis zufließen gelassen, dass auf 1 Molekül Chinin 4 Sauerstoff zur Wirkung kamen. Die Entfärbung geht bis zur Hälfte der Operation rasch, später viel langsamer vor sich.

Die vom Mangandioxyd abfiltrirte Lösung, die neutral reagirt und sehr schwach gelblich gefärbt ist, enthält neben Ameisensäure nur noch Spuren organischer Substanz. Das Hauptprodukt der Oxydation ist im Manganniederschlag enthalten und wird diesem am zweckmässigsten durch wiederholtes Auskochen mit verdünntem Alkohol entzogen. Die Ausbeute beträgt etwa 70 pCt. der theoretischen Menge. In ganz reinem Zustand stellt es gut ausgebildete, weisse Prismen dar, die in kaltem Wasser sehr schwer, so gut wie

nicht in absolutem Alkohol und Aether, am besten in heissem, verdünntem Weingeist löslich sind, aus dem sie beim Erkalten nahezu vollständig wieder herausfallen. Die Substanz ist in Wasser, dem etwas Ammoniak oder noch besser Kalilauge zugesetzt wurde, leicht löslich, und wird auch von verdünnten Säuren rasch in Lösung gebracht. Die wässrige Lösung reagirt vollkommen neutral und wird von Metallsalzen gefällt. Dieser Chininabkömmling ist also dem Cinchotin und Cinchotinin äusserst ähnlich, und soll deshalb, um auch gleichzeitig seine Abstammung anzudeuten, Chitenin genannt werden.

Seine Zusammensetzung ist  $C_{19}H_{22}N_2O_4 + 4H_2O$ . Das Krystallwasser entweicht vollständig erst bei  $120^\circ$ , schon bei  $130^\circ$  tritt aber Gelb-, später Braunfärbung ein.

Das Chitenin ist eine sehr schwache Base. Die Lösung desselben in  $\frac{1}{2}$  Molekül verdünnter Schwefelsäure liefert zuerst Chiteninkrystalle und später sehr feine Krystallnadeln des sauren Salzes  $(C_{19}H_{22}N_2O_4)_2(H_2SO_4)_3 + 15H_2O$ . Das Chiteninsilber ist nach  $C_{19}H_{21}N_2O_4 Ag$  zusammengesetzt. Metallderivate mit mehr als einem metallsubstituirtten Wasserstoff darzustellen, gelang bisher nicht.

Die Platinverbindung fällt aus der salzsauren Lösung in der Kälte als lichtgelber, flockiger Niederschlag, der beim Erwärmen schmilzt, und sich auflöst, dann krystallisiren prachtvolle, orangegelbe Blätter der Zusammensetzung  $C_{19}H_{22}N_2O_4, H_2Cl_6Pt + 3H_2O$ . Das Chitenin liefert nur schwach fluorescirende Lösungen, giebt die bekannte Chininchlorreaction und ist zweifellos identisch mit dem von Kerner<sup>1)</sup>, dargestellten Körper, den er Dihydroxylchinin nannte. Vielleicht enthielt die Substanz, die Hoogewerff und van Dorp<sup>2)</sup>, gleichfalls bei der Oxydation des Chinins mit Permanganat im Manganniederschlage fanden, die aber, wie aus den folgenden Zahlen hervorgeht, nahezu die Hälfte des in Reaction gebrachten Chinins in sich schliessen musste, etwas Chitenin.

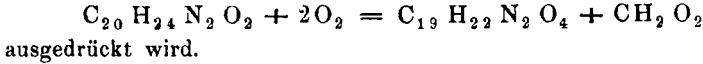
Charakteristisch für den verschiedenen Verlauf von Oxydation derselben Substanz mit demselben Agens jedoch bei verschiedener Temperatur ist, dass während die genannten zwei Chemiker durch Verbrauch von 8.5—9.5 g Kaliumpermanganat auf 16 g Chininsulfat, d. i. im Maximum 2.2 Sauerstoff auf 1 Molekül Chinin in der Kochhitze eine so tief gehende Spaltung bewirkten, dass nahezu die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak eliminirt, reichlich Oxalsäure und Pyridendicarbonsäure, also fern abliegende Produkte gebildet wurden, ich beim Operiren in der Kälte mit 5.5 g Permanganat auf 5 g Chinin-

<sup>1)</sup> Zeitschrift für Chemie 1869, 593.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 158.

sulfat<sup>1)</sup>, d. i. 4 Sauerstoff auf 1 Molekül Chinin, nicht die Spur von Ammoniak und Oxalsäure auffinden konnte.

Ausser Chitenin konnte ich nur noch Ameisensäure und Spuren eines sauer reagirenden, wasserlöslichen Syrups nachweisen, so dass die Reaction durch die Gleichung



Die Deutung dieser und der analogen Reactionen befindet sich in diesen Berichten an anderer Stelle.

Um den durch energischere Oxydation des Chinins vor sich gehenden Process zu untersuchen, wurde nicht vom Chitenin, sondern vom Chinin direct ausgegangen, und dabei ebenso wie beim Cinchonin und Cinchonidin schliesslich so verfahren, dass mit Chromsäure oxydirt, die Oxydationsflüssigkeit mit Aetzbaryt gesättigt und die eingeeigte Lösung der Barytsalze mit verdünnter Salzsäure zersetzt wurde.

Beim Chinin wurde beim Eindampfen der so erhaltenen sauren Flüssigkeit zunächst eine in Prismen krystallisirende Säure erhalten, aus deren mit Bleicarbonat und dann mit Schwefelwasserstoff behandelter Mutterlauge sodann, geradeso wie bei den anderen zwei Chinabasen, ein bisher nicht zum Krystallisiren zu bringender, saurer Syrup gewonnen wurde.

Die krystallisirende Säure ist wasserfrei und hat die Formel  $C_{11} H_9 NO_3$ , ihr sehr schwer lösliches Silbersalz die Zusammensetzung  $C_{11} H_8 NO_3 Ag$ . Das Baryt und Kalksalz sind ziemlich leicht löslich, weniger das Kupfersalz.

Diese Säure, die Chininsäure heissen möge, und deren Darstellung in grösserem Maassstabe eben vorgenommen wird, steht zu der durch den analogen Process aus dem Cinchonin und Cinchonidin derivirenden Säure, der Cinchonin- oder Chinolinmonocarbonsäure, in ganz derselben Beziehung, wie die Muttersubstanzen,



sie unterscheidet sich von der Cinchoninsäure durch ein Plus von  $CH_2O$ . Die Untersuchung der nicht krystallisirenden Säuren, in deren Verhalten bisher kein wesentlicher Unterschied wahrgenommen wurde, hat deshalb schon grosses Interesse, als sie lehren muss, ob der chemische Bau der genannten Alkaloide nur in einer Kette oder in beiden verschieden ist. Die Säure  $C_{11} H_9 NO_3$  ist vielleicht

<sup>1)</sup> Das Chininsulfat war in beiden Fällen  $(C_{20} H_{24} N_2 O_2)_2 H_2 SO_4 + 2 H_2 O$ .

ein Carboxyoxyderivat des höheren Homologen vom Chinolin, des Lepidins, und könnte dann entweder den Alkohol oder das Phenol<sup>1)</sup> des Lepidins liefern, oder auch ein Methoxyderivat der Cinchoninsäure, worüber ich in kurzer Gewissheit haben werde.

Die von mir vor einiger Zeit angekündigte Untersuchung über die weitere Oxydation der Cinchoninsäure hat bisher ergeben, dass man je nach Gefallen in sehr befriedigender Ausbeute Cinchomeron und Oxycinchomeronsäure, oder letztere allein, darstellen kann. Ich beabsichtige von diesen Säuren zur Carboxyoxypyridensäure und zum Phenol des Pyridins zu gelangen, Reactionen, welche nach den bisherigen Versuchen ziemlich glatt zu verlaufen scheinen.

Die Oxycinchomeronsäure ist in ihrer Zusammensetzung und höchst wahrscheinlich ihrer Structur nach Oxydicarbopyridinsäure. Schliesslich möchte ich in Bezug auf die letzt erschienene Arbeit der HH. Hoogewerff und van Dorp<sup>2)</sup>, bemerken, dass ich der Erste war, der auf Grund des vorliegenden Materials die Oxydation des Chinolins zu Pyridinderivaten prognosticirte, eine Anschauung, die mit den Körner'schen Formeln des Chinolins und Pyridins, die sich immer mehr Beachtung erwerben, in Einklang steht und deshalb leicht auch von Anderen getheilt werden konnte. Es hätte aber das Verdienst des experimentellen Nachweises, den die HH. Hoogewerff und van Dorp früher erbrachten, als es mir möglich war, durchaus nicht geschmälert, wenn sie nicht unerwähnt gelassen hätten, dass die Ansicht zu der die verschiedenen Oxydationsprodukte des Cinchonins sie leiten, schon früher und in derselben Ableitung in einer von ihnen selbst citirten Mittheilung, von einem Anderen in ganz bestimmter Weise ausgesprochen wurde.

Wien, Mai 1879.      Universitätslaboratorium des Prof. Lieben.

### 271. Zd. H. Skraup: Zur Constitution der Chinabasen.

(Eingegangen am 30. Mai.)

Die meisten jetzt durchgeführten Untersuchungen über Alkaloide bezwecken mit Hilfe energischer Oxydationsmittel die jene zusammensetzenden Radicale zu ergründen.

Ebenso wichtig als die Frage nach diesen Atomcomplexen ist jene nach der Art der Bindung des Sauerstoffes in den Pflanzenbasen und was die Chinaalkaloide betrifft, ist dieselbe bisher in genügender Weise nicht beantwortet worden.

<sup>1)</sup> Vielleicht ist einer dieser Körper, die von Butlerow mittelst Aetzkali aus Chinin erhaltene, höher als die Chinolin siedende Substanz, wenn letztere etwa nicht nur Lepidin ist.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 747.